

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-134063

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)6月7日

C 09 B 55/00  
D 06 P 1/42E 7537-4H  
Z 7433-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑥ 発明の名称 カチオン化合物及びそれを用いる基材の染色法

⑦ 特 願 平1-271484

⑧ 出 願 平1(1989)10月20日

⑨ 発 明 者 今 込 博 東京都北区神谷3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所東京分室内

⑩ 発 明 者 近 藤 正義 東京都北区神谷3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所東京分室内

⑪ 発 明 者 仲 条 照 雄 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号 保土谷化学工業株式会  
社内

⑫ 出 願 人 保土谷化学工業株式会 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号  
社

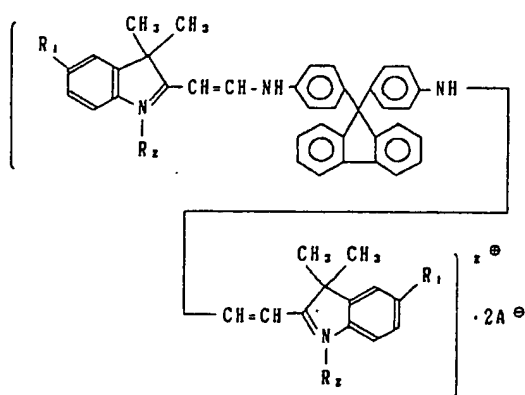
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

カチオン化合物及びそれを用いる基材の染色法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 式(1)

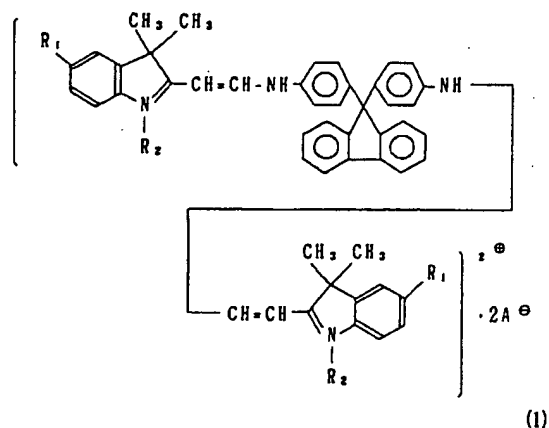


(1)

(式中 R<sub>1</sub> は水素、クロル、メチル、メトキシ、エトキシ、又はメトキシカルボニルを、R<sub>2</sub> はヒドロキシル、炭素数1～4のアルコキシ、ハロゲ

ン、シアノ、カルボンアミド、フェニル又はフェノキシにより置換されていてもよい炭素数が1～3のアルキルをそれぞれ表す。又 A<sup>⊖</sup> はアニオンを表す) で表されるカチオン化合物。

(2) 式(1)



(1)

(式中 R<sub>1</sub> は水素、クロル、メチル、メトキシ、エトキシ、又はメトキシカルボニル、R<sub>2</sub> はヒドロキシル、炭素数1～4のアルコキシ、ハロゲン、シアノ、カルボンアミド、フェニル又はフェノキ

シにより置換されていてもよい炭素数 1~3 のアルキルをそれぞれ表す。又  $A^{\ominus}$  はアニオンを表す) で表されるカチオン化合物を用いることを特徴とする基材の染色法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明はカチオン化合物及びそれを用いる基材の染色法に関するものである。

#### (従来の技術)

繊維材料、皮革、紙、パルプ等の基材の染色および捺染には数多くの染料が使用されているが染色特性(染色速度、染色率等)において満足できるものは少ない。とくに紙およびパルプなどの鮮明な黄色染色物を得るにあたって従来の染料は染色速度および染色率が小さいため染色効率上問題があり、加えて染色物の水堅牢度においても満足すべき結果を与えない。

#### (発明が解決しようとする問題点)

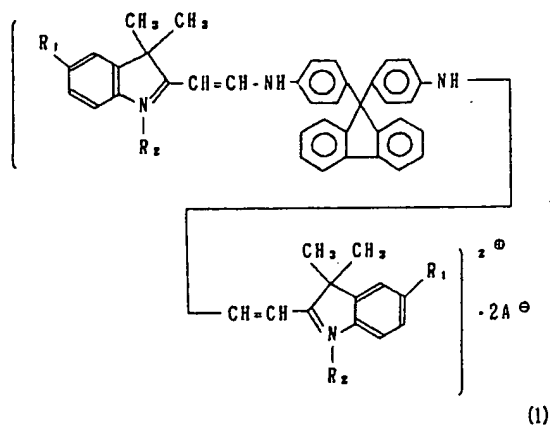
染色時間の短縮および環境保全の点から染色速度及び染色率が高く、染色廃水が無色に近いよう

な染料で、かつ染色物の水堅牢度の良好な染料の開発が望まれている。

#### (問題点を解決する為の手段)

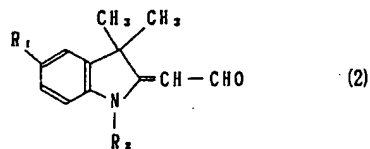
基材例えば繊維材料、皮革、パルプおよび紙の染色および捺染等を実施するに当り、染色速度が高く、高い染色率を示し優れた水堅牢度をもつ鮮明な黄色系染料を見出すべく鋭意研究した結果、本発明に至ったものである。

即ち、本発明は、式(1)

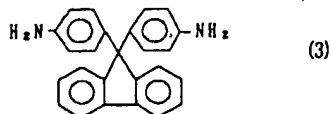


[式中  $R_1$  は水素、クロル、メチル、メトキシ、エトキシ又はメトキシカルボニルを、 $R_2$  はヒドロキシル、炭素数 1~4 のアルコキシ、ハロゲン、シアノ、カルボンアミド、フェニル又はフェノキシにより置換されていてもよい炭素数 1~3 のアルキルを表わす。又  $A^{\ominus}$  はアニオンを表す] で表されるカチオン化合物及びそれを用いる基材の染色法を提供するものである。

本発明の式(1)で表されるカチオン化合物は例えば以下のようにして製造できる。



(式(2)において  $R_1$  及び  $R_2$  は前記と同じ意味を表す。)



式(2)のアルデヒド化合物 2 モルと式(3)のジアミノ化合物 1 モル比との縮合反応は公知の方法で行なわれる。例えば、水溶性有機溶剤を含んでいてもよい水溶媒中約 0~100℃ の温度で好ましくは 10~70℃ で酸性物質  $HA$  ( $A$  は前記と同じ意味を表す) の存在下で行なわれる。この酸性物質としては通常ギ酸、酢酸、乳酸のような有機酸または塩酸、硫酸、りん酸のような無機酸が用いられる。反応終了後適当な濃度にするため水又は水溶性有機溶媒で稀釈し式(1)のカチオン化合物の濃厚溶液を得る。この時必要によっては溶液の安定化をはかるため可溶化剤(たとえば尿素類等)を添加してもよい。

反応に使用される水溶性有機溶剤の例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ジオキサン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、メチル

セロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ブチルポリグリコール、フェニルグリコール、ブチロラクトン等を挙げることができる。

縮合反応終了後この新規、カチオン化合物は場合によっては反応媒質から分離され乾燥される。所望によりまた必要によっては式(1)のカチオン化合物中のアニオンは公知の方法（たとえば特公昭 39-4879号）により水溶解性良好な他のアニオンに置替えることもできる。

なお式(1)の  $A^{\ominus}$  で表わされるアニオンの具体例としてはハロゲンイオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、過塩素酸イオン、アミノスルホン酸イオン、炭酸水素イオン、炭酸イオン、りん酸イオン、りんモリブデン酸イオン、りんタングステン酸イオン、りんタングステンモリブデン酸イオン、ナフタリンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、4-クロルベンゼンスルホン酸イオン、

マレイン酸イオン、しゅう酸イオン、ぎ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、乳酸イオン、こはく酸イオン、クロル酢酸イオン、酒石酸イオン、メタンスルホン酸イオン、安息香酸イオン、テトラフルオロ硼酸イオン、または塩素-亜鉛錯イオンのような錯アニオンがあげられる。好ましいアニオン  $A^{\ominus}$  はぎ酸イオン、酢酸イオン、乳酸イオン、塩素イオン、硫酸イオンおよびりん酸イオンである。

また、式(2)で表わされるアルデヒド化合物としては次のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1,3,3-トリメチル-5-クロル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1,3,3-トリメチル-5-メトキシ-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1,3,3-トリメチル-5-メチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1,3,3-トリメチル-5-エトキシ-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、

1,3,3-トリメチル-5-メトキシカルボニル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-エチル-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-( $\beta$ -クロルエチル)-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-( $\beta$ -シアノエチル)-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-( $\beta$ -メトキシエチル)-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-( $\beta$ -エトキシエチル)-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-( $\beta$ -ブトキシエチル)-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-( $\beta$ -アミノカルボニルエチル)-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-( $\beta$ -フェノキシエチル)-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-ベンジル-3,3-ジメチル-2-メチレンイン

ドリル- $\omega$ -アルデヒド、1-(2-ヒドロキシプロピル)-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-(3-メトキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-エチル-3,3-ジメチル-5-クロル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド、1-エチル-3,3-ジメチル-5-メトキシ-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド

次に本発明の式(1)のカチオン化合物による基材の染色法について述べる。この新規カチオン化合物は繊維材料、皮革、パルプおよび紙の染色に用いる染料として、またそれら基材の捺染に用いるガラーインキの調製のための色素材料として使用でき、更にガラスあるいは透明な合成樹脂フィルム上に設けられたゼラチン、カゼイン等の天然蛋白質あるいは含窒素光硬化性樹脂の薄膜を着色するためにも用いることができそれらはカラーフィ

ルターとして有用である。ゼラチン、カゼイン等の天然蛋白質あるいは含窒素光硬化性樹脂からなる薄膜は常法により例えば硝酸、酢酸、塩酸等で酸性に調整された水性浴から30～100℃の温度で着色(染色)される。

繊維材料としてはカチオン染料で染色できる材料、例えばアクリルニトリルのホモ重合体および混合重合体、酸改質されたポリエステルおよびポリアミドなどの天然含窒素繊維、セルローズを含む材料例えば木綿、再生セルローズ繊維、ポリビニルアルコール繊維、さらにはガラス繊維等があげられる。

本発明の新規カチオン化合物による、これら繊維材料の染色は常法により好ましくは中性乃至酸性水媒質中からの常圧又は加圧による吸収染色あるいは水性インキによるスプレー塗工、パディングおよびプリントなどの連続染色によって実施される。この場合の繊維材料の形態は単繊維およびその膠着物、糸、布、編物および完成製品でありうる。

みられず、ミョーバン、アルカリ、酸、アルコールに対してもすぐれた堅牢性を示すことから、ナブキン、テーブルクロスおよび衛生紙など色のにじみ出しのとくに心配される紙の用途分野にきわめて好適である。本新規カチオン化合物による染料は紙に対しきわめて高い親和性を有しかつ染色速度も大きいことから、紙の連続染色およびジェットプリンター用インキにも適用できなおかつさらに皮革の染色(スプレー、ハケ塗り、浸漬など)にも使用できる。

#### (実施例)

次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。実施例中で部は重量部、%は重量%である。

#### 実施例 1

100容量部フラスコに、氷酢酸30部を加え、次に室温で9,9-ビス(4-アニリノ)フルオレン10.8部を徐々に加えて溶解する。次いで1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリン- $\omega$ -アルデヒド12.1部を氷酢酸25部に溶解した溶液を加え、室温で24時間攪拌し反応を行った。反

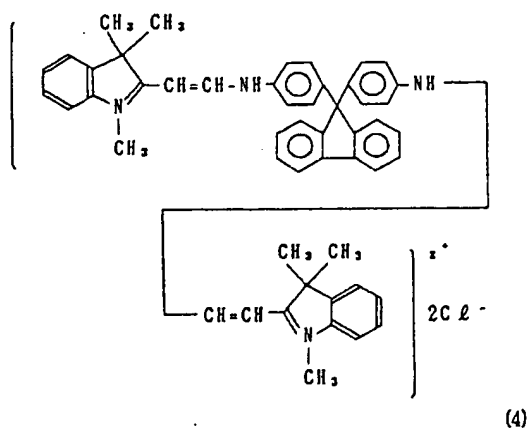
これら染色物および捺染物はすぐれた染色堅牢性を有し、とくにきわめて高い染色率とすぐれた水堅牢度を示す。

さらに本新規カチオン化合物の好ましい用途は各種のバルブおよび紙、とくに漂白または未漂白でサイジングされていないまたはサイジングされた紙類の染色である。この新規カチオン化合物はサイジング処理を施していないバルブおよび紙(ナブキン、テーブルクロス、衛生紙など)に対しても非常に大きい染色速度ならびに非常に高い染色率を示す。この高い染色はその染色廃水を無色に近いものとし、廃水規制および環境保全上からもきわめて大きな利点といえる。

染色はpH値4～8、殊に5～7、染色温度10～50℃、好ましくは15～30℃で行われる。

そして得られた染色物は高いカラーバリューの鮮明な黄色系を呈し、すぐれた染色堅牢性を示す。とくに耐水堅牢度については、たとえば染色された紙と湿潤した白紙を常温下で加圧接触させても染色紙から白紙に転染(にじみ出し)はほとんど

応終了後、内容物を水200部に注加し、食塩6部を加えて塩析を行ない、析出した沈殿を分別し、60℃で乾燥したところ、下記式、



で表わされる淡黄色化合物21.5部が得られた。

この化合物の50%アセトン水溶液における最大吸収波長、 $\lambda_{max}$ は453nmであった。

#### 実施例 2

水150部に乳酸30部、エチレングリコール60部と9,9-ビス(4-アニリノ)フルオレン

10.8部を加え55～60℃に昇温して溶解する。次いで1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリン-ω-アルデヒド12.1部を加え55℃で10時間攪拌した後、逕過して不溶物を除き前記式(4)と同じ化合物25.3部を含む安定性良好な濃厚溶液264部を得た。

前記エチレングリコールの代りに同量のジエチレングリコール、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル又はジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルを使用しても前記と同様な化合物の濃厚溶液を得ることができた。

#### 実施例3

水150部に酢酸30部、エチレングリコール60部と9,9-ビス(アニリノ)フルオレン10.8部を加え55～60℃に昇温して溶解する。次いで1,3,3-トリメチル-5-クロル-2-メチレンインドリン-ω-アルデヒド14.1部を加え、55℃で7時間攪拌した。その後反応液に尿素14部を加え溶解後逕過して不溶物を除き、式(5)で表される化合物25.0部を含む安定性の良好な

この混合物を約5分間攪拌しロジンサイズ0.03部および結晶硫酸アルミニウム0.06部を加え、引き続き5分間攪拌し、更にこの液に水1400部を加えて希釈し、これをシーター(Sheetter)上で常法により抄紙した。

この場合、抄紙廃水の染料による着色はほとんどみとめられず得られた着色紙はきわめて鮮明な黄色を示し、良好な耐光及びすぐれた耐水堅牢度を示した。

#### 実施例5

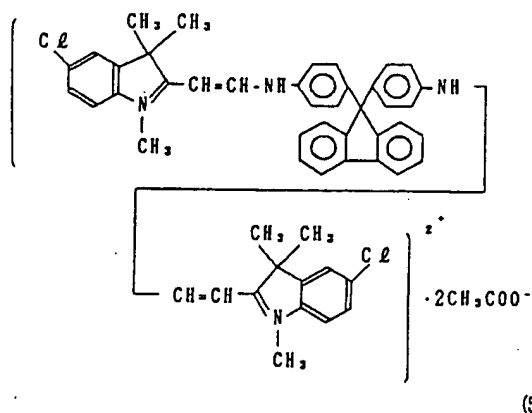
漂白亜硫酸パルプ100%からなる乾燥材料をビーター(Beater)中で水を用いて25°SRフリーネス(Freeness)に叩解し、パルプ濃度3%に調整した。この調整液100部に実施例2で得られた化合物0.03部を加え5分間よく攪拌し、更に水1400部を加えて希釈した後、常法により抄紙した。

この場合の抄紙廃水は染料による着色がほとんどみとめられなかった。得られた着色紙は高いカラーバリューの鮮明黄色を示し、良好な耐光およ

び耐水堅牢度を示した。

濃厚溶液300部を得た。

$\lambda_{max}$  421nm (50%アセトン水)



#### 実施例4

未漂白亜硫酸パルプ50%および機械パルプ50%からなる乾燥材料をビーター(Beater)中で水を用いて40°SRフリーネス(Freeness)に叩解し、パルプ含有量が3%になるよう水で調整する。この調整液100部に実施例1で得られた化合物0.03部および酢酸0.02部を加える。

び耐水堅牢度を示した。

#### 実施例6

サイジング処理を施していない紙を下記組成によって調製された溶液に20～30℃で2～3秒浸漬した。

- 0.5部の実施例1でえられた化合物
- 0.5部の澱粉
- 99.0部の水

過剰の溶液を2つのローラーを通して絞り取った後、60～80℃で乾燥して染色紙をえた。得られた染色紙は鮮明な黄色を呈し、耐光、耐水堅牢度に優れ、湿潤処理による染料のブリードはほとんどみとめられなかった。

#### 実施例7

植物タンニンで鞣した豚革100部を、水250部および実施例3でえられた化合物0.4部からなる50℃の浴に入れて30分間攪拌し、次いで同じ浴で、スルホン化鯨油を主成分とするアニオン油脂液10部で60分間処理する。次に常法により乾燥し、黄色の染色革を得た。この染色革は洗

濯堅牢度が非常に良好であった。

#### 実施例 8

実施例 1 でえられた化合物 0.1 部を含有する水浴 100 部に、精練漂白された木綿ブロード 5 部を投じ染浴と被染物を攪拌しながら 40 分で 100℃迄昇温し、引き続き 20 分間同温度で保持した。

染浴中の化合物は、完全に木綿ブロードに吸尽された。えられた黄色の染色物は良好な耐光及びすぐれた水堅牢度を示した。

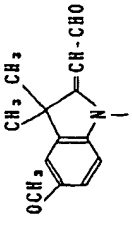
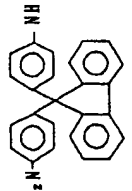
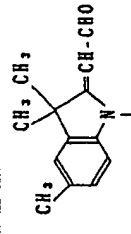
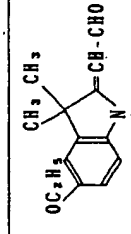
同様にしてビスコースレーヨン織物及びキュプロ織物も同じく鮮明な黄色に染色され、良好な耐光及びすぐれた水堅牢度を示した。

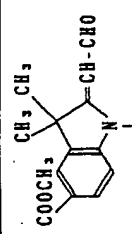
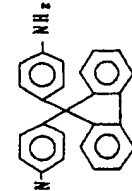
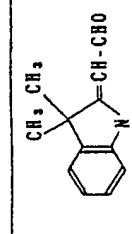
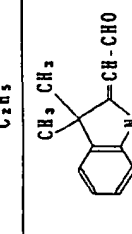
#### 実施例 9

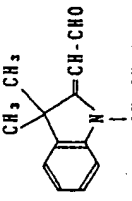
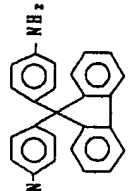
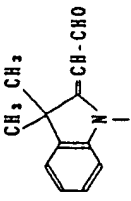

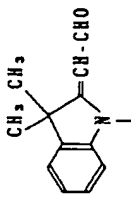

実施例 2 でえられた化合物の 0.5% 水溶液を酢酸にて pH 4 に調整し、60℃に昇温した染浴中に、厚さ 1 μ のゼラチン層を載置したガラス板を浸漬し静かな攪拌下に 5 分間保った後、引上げ水洗後乾燥する。ゼラチンは鮮明な黄色に着色され、透明性と耐光性の優れたカラーフィルターが得られた。

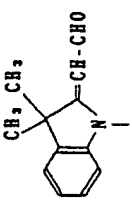
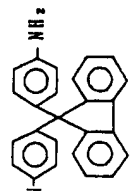
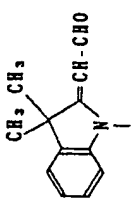

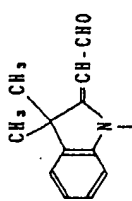

#### 実施例 10 ~ 24

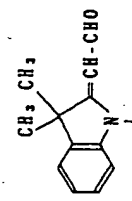
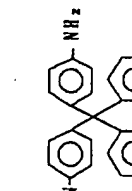
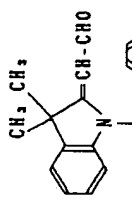

実施例 2 に準じて式(1)のカチオン化合物（乳酸塩、ギ酸塩、酢酸塩）を次表に式(2)で表されるアルデヒド化合物、式(3)で表されるジアミノ化合物を用いて製造した。又表にはえられたカチオン化合物で紙を染色した時の色相及び得られたカチオン化合物の  $\lambda_{max}$ （50%アセトン水溶液中での値）を示した。

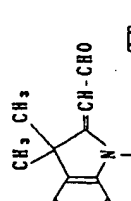
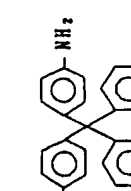
実施例	式(2)のアルデヒド化合物	式(3)のジアミノ化合物	色相	$\lambda_{max}$ (nm)
10			黄色	476
11		,	,	448
12		,	,	467

実施例	式(2)のアルデヒド化合物	式(3)のジアミノ化合物	色相	$\lambda_{max}$ (nm)
13			黄色	465
14		,	,	453
15		,	,	452

実施例	式(2)のアルデヒド化合物	式(3)のジアミノ化合物	色相	$\lambda_{max}$ (nm)
16			黄色	451
17			、	454
18			、	455

実施例	式(2)のアルデヒド化合物	式(3)のジアミノ化合物	色相	$\lambda_{max}$ (nm)
19			黄色	456
20			、	451
21			、	455

実施例	式(2)のアルデヒド化合物	式(3)のジアミノ化合物	色相	$\lambda_{max}$ (nm)
22			黄色	451
23			、	452

実施例	式(2)のアルデヒド化合物	式(3)のジアミノ化合物	色相	$\lambda_{max}$ (nm)
24			、	454

発明の効果

本発明によって得られたカチオン化合物は、基材に対する染着速度および染着率がきわめて高く、かつえられた染色又は着色基材の水堅牢度が良好である。

特許出願人 保土谷化学工業株式会社